

## 希土類イオンがイオン交換した $\gamma$ -リン酸ジルコニウムの中での希土類イオン配位状態の精密解析

### Detailed Analysis of Coordination State for Rare Earth Metal Cations Adsorbed within Interlayer Space of $\gamma$ -Zirconium Phosphate by Ion Exchange

武井 貴弘<sup>a</sup>, 熊田 伸弘<sup>a</sup>, 中島 靖<sup>b</sup>  
Takahiro Takei<sup>a</sup>, Nobuhiro Kumada<sup>a</sup>, Yasushi Nakajima<sup>b</sup>

<sup>a</sup>山梨大学大学院総合研究部附属クリスタル科学研究センター, <sup>b</sup>第一稀元素化学工業(株)  
<sup>a</sup>Center for Crystal Science and Technology, Univ. Yamanashi, <sup>b</sup>Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.

希土類をイオン交換によって吸着可能な $\gamma$ リン酸ジルコニウムは、結晶構造中に $\text{PO}_4^{3-}$ と $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ の二種類のリン酸を有しており、希土類のイオン交換挙動がまだ解明されていない。La、Eu、Dy および Yb イオンを吸着した $\gamma$ リン酸ジルコニウムについて、20K で XAFS 測定を行い、ランタノイドの環境を調査した結果、ランタノイドは層間中においてもイオン性が強く、水が配位して安定となっていることが推察された。

キーワード： 希土類元素、XAFS、配位状態

#### 背景と研究目的：

層状構造を有する $\gamma$ 型リン酸ジルコニウムは、一つのリン酸に二種類のプロトンを持つというユニークな構造から、他の金属リン酸塩よりも希土類カチオンをイオン交換しやすいといった特徴を有している。実際に、 $\alpha$ 型リン酸ジルコニウムと比較しても倍程度の希土類吸着量を示した。

そこで、我々はこれまで、放射光 X 線回折および放射光 XAFS によって結晶格子中の希土類カチオンの位置やその状態を検討してきた。その結果、 $\gamma$ 型リン酸ジルコニウムは希土類カチオンが導入されると希土類カチオンの大きな周期的配置による超格子を形成すること、希土類カチオンは超格子内でイオン半径が大きくなるほど層間の中心に位置することなどが推測された[1]。また、層間に存在する希土類カチオンの量的検討を行った結果、図 1 に示すように下に凸の 4 つの曲線からなることがわかった。このことは、おそらく希土類のテトラド効果を示すものと考えられ、下に凸の曲線はすなわち、希土類イオンは溶液中よりもむしろ層間内でイオン性が強くなっていることの傍証となる[2]。しかしながら、放射光 XRD の結果からは、超格子を形成するために希土類が存在するサイトが希土類カチオン同士の距離や具体的な配位状態などの細かい情報を得ることは困難である。そこで、以前に層間中の希土類の存在状態を XAFS 測定によって検討することとした。(2017A1772)

その結果、層間に存在する希土類カチオンの半径が大きくなるほど、配位水が多くなることが分かった。また、デバイワラー因子についても、カチオンサイズが大きくなるほど大きい結果となった。しかしながら一方で、希土類カチオンの周辺環境については、 $k$ 空間の大きな領域での EXAFS 振動が十分でなく、第二近接原子を観察することが不可能であった。この原因は種々のものが考えられるが、その一つに希土類がイオン状態であるために、デバイワラー因子が大きく、正確な希土類の周辺環境を推定することは困難であることが考えられた。そこで今回は、測定温度を極低温まで冷却し、希土類の K 端および L3 端の測定を行い、希土類の環境を精密に検討することを目的とした。

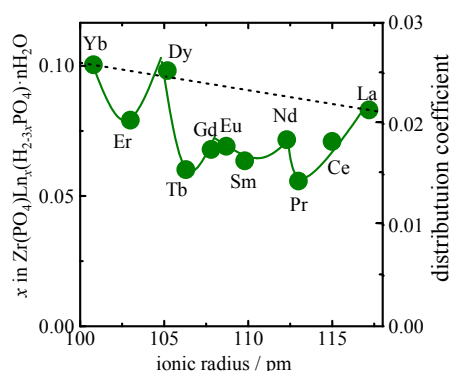


図 1.  $\gamma$ リン酸ジルコニウムへのランタノイドカチオンのイオン交換量と分配係数

**実験：**

試料は、第一稀元素化学工業株式会社製の層状  $\gamma$  リン酸ジルコニウムに、希土類硝酸塩を用いて所定の時間イオン交換した試料を用いた。希土類の種類は、希土類の中でも代表的な La、Eu、Dy および Yb とした。また比較として、希土類の酸化物および塩化物も測定を行った。これらのイオン交換した試料について、希釈剤として BN を使い、最適な厚さのペレットを製作して測定を行った。

測定したビームラインは BL14B2 である。希土類元素は、XANES 測定には L3 端が良いとされる。しかしながら EXAFS については、 $k$  空間の大きい領域において L3 端では L2 端の存在により十分な空間が取れない。そのため、強度は低いものの K 端の方が EXAFS には向いていると考えられる。SPring8 は高輝度 X 線が可能であるため、今回の測定では、20 K における K 端および L3 端の両方の測定を行った。また解析には Athena および Artemis を用いた[3]。

**結果および考察：**

図 2 に K 端の、図 3 に L3 端の XANES スペクトルを示す。K 端の XANES カーブからわかるように、K 端では、以前に測定した室温の XANES とほぼ同様のカーブが測定されたことから、酸化物や塩化物と同様に 3 価で存在していることが分かった。また L3 端でも同様の傾向を示すが、酸化物のスペクトルでは若干その形状が異なることが観察された。このことから、層間でのランタノイドイオンは、酸化物よりも塩化物にその状態に近いことが推測された。

次に EXAFS に関する検討を行った。ただし、EXAFS については、L3 端では L2 端吸収が存在するため、フーリエ変換における最大の波数  $k_{max}$  が特に La-L3 端では 10 程度と小さくなるため、ピーク解像度が著しく低下する。そこで本報告では、K 端の結果のみを示すこととする。図 4 に室温と 20 K での  $k^2\chi(k)$  をそれぞれ示す。

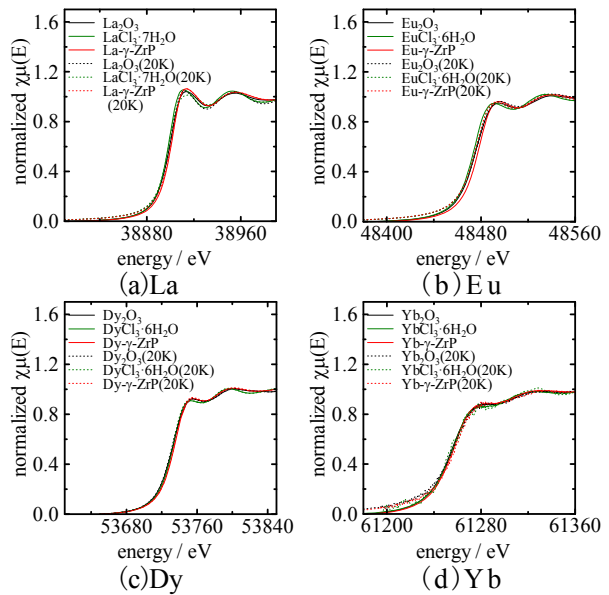


図 2.  $\gamma$  リン酸ジルコニウム中にイオン交換したランタノイドカチオンの 20K での K 端 XANES スペクトル：(a)La, (b)Eu, (c)Dy, (d)Yb

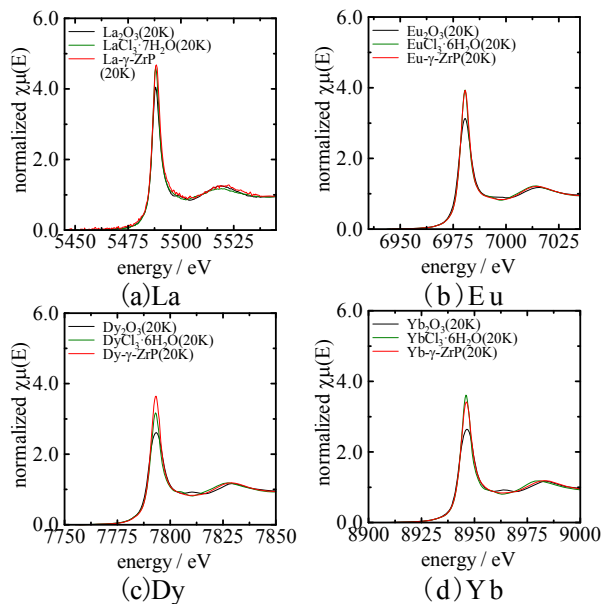


図 3.  $\gamma$  リン酸ジルコニウム中にイオン交換したランタノイドカチオンの 20K での L3 端 XANES スペクトル：(a)La, (b)Eu, (c)Dy, (d)Yb

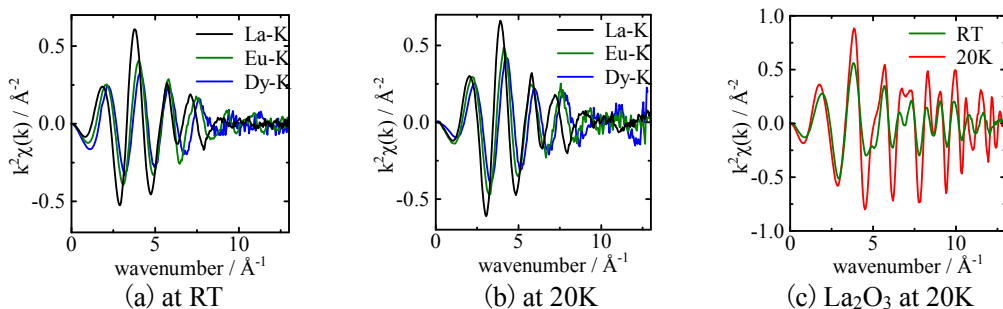


図 4.  $\gamma$  リン酸ジルコニウム中にイオン交換したランタノイドカチオンの K 端 EXAFS 振動 ( $k^2\chi(k)$ )：(a) at RT, (b) at 20 K, (c)  $La_2O_3$  at 20 K

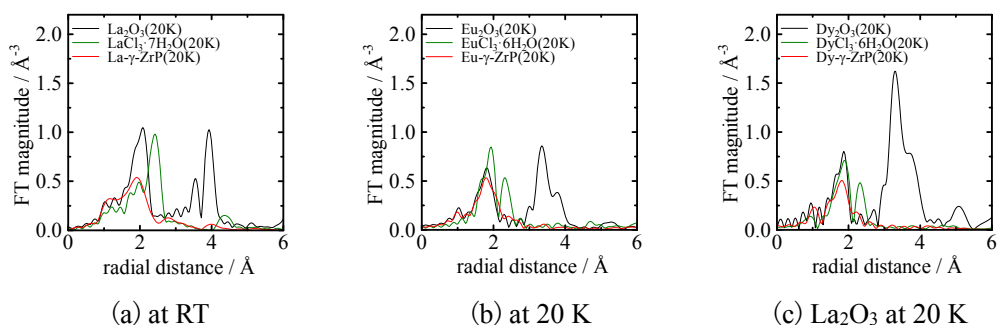


図 5.  $\gamma$  リン酸ジルコニウム中にイオン交換したランタノイドカチオンの 20 K での K 端 RSF : (a) La, (b) Eu, (c) Dy

また参考として酸化ランタンの室温および 20 K でのグラフも(c)にしめす。ただし、Yb は SN 比が低くて測定不可能であったことから、今回は La, Eu および Dy の結果を示す。(c)からわかるように、20 K の方が特に高波数領域で明らかに振幅が大きく、デバイワラー因子が小さくなっていることがわかる。一方で(a)および(b)の $\gamma$ リン酸ジルコニウム中の希土類カチオンを比較すると、測定温度による差異はほとんど確認されなかった。このことから、デバイワラー因子が小さくなっても波数空間はほぼ変化がないことがわかった。図 5 に計算した RSF を示す。これらの結果からもわかる通り、酸化物では M-M 間距離を示す第二近接ピークまで観察されるが、一方で塩化物では第一近接ピークが二つに分離した。これについてはより詳細な検討が必要であるが、おそらく短距離の方が配位水であり長距離のピークが塩化物イオンとの結合を示すと考えられる。また  $\gamma$  リン酸ジルコニウム層間中の希土類は、塩化物や酸化物の第一近接ピークとほぼ同じ結合距離を示している。さらに第二近接ピークが観察されなかったことから、十分低い温度で測定していることを考えると、層間中で希土類カチオンはたくさんの水分子が配位しており、かつそれぞれの希土類カチオン間距離は十分遠い状態であることが推測される。図 6 に層間中の希土類イオンの平均推定位置および水の配位状態に関するモデル図を示す。

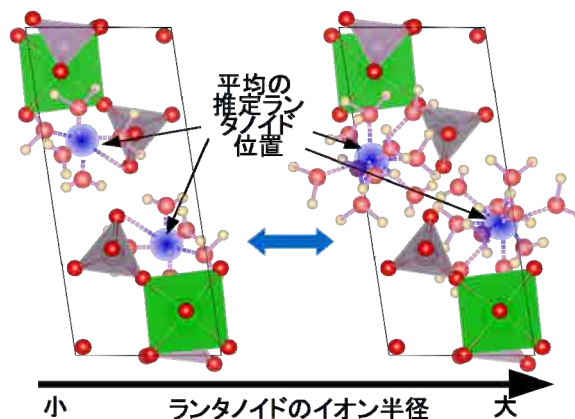


図 6.  $\gamma$  リン酸ジルコニウム中にイオン交換したランタノイドカチオンの平均推定位置

#### 参考文献 :

- [1] T. Takei et al., *Langmuir* **32**, 9993 (2016).
- [2] I. Kawabe, *Geochemical J.* **33**, 267 (1999).
- [3] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).